

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-134248

(43)Date of publication of application : 17.07.1985

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
C08F 2/22
// C09C 3/10

(21)Application number : 58-243390

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 23.12.1983

(72)Inventor : SAITO JUN
OOTA NOBUYASU
WADA KATSURO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve mixability, fixability, offset resistance, etc. by using 2-layer structure particles made of 2 kinds of resins different in thermal characteristics.

CONSTITUTION: Resins used for a toner are composed of particles each having a 2-layer structure of a lower temp. emulsion-polymerized resin layer having a temp. range of 90W130°C when the plunger of a flow tester descends by 4mm in JISK-7210 Reference Test where die diameter is 1mm, die length is 10mm, load is 100kg/cm², and temp.-raising speed is 6°C/min, and a higher temp. melting emulsion-polymerized resin layer having said temp. range of 130W170°C, and said resin having said 2-layer structure has said temp. range of 100W150°C. The 2-layer structure particles can be prepared by emulsion polymerizing the monomer of one of the emulsion polymers by the sheet polymn. process in the presence of the other polymer latex. Silicone oil coating is not needed in heat roll fixing.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(12) 公開特許公報 (A) 昭60-134248

(5) Int.Cl.

G 03 G 9/08
C 08 F 2/22
// C -09 C - 3/10

識別記号

府内整理番号

(4) 公開 昭和60年(1985)7月17日

7265-2H
7102-4J
7102-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

(3) 発明の名称 電子写真トナー用樹脂

(2) 特願 昭58-243390

(2) 出願 昭58(1983)12月23日

(1) 発明者 斎藤 純 川崎市高津区下野毛1289-1

(1) 発明者 太田 信保 鎌倉市梶原2-26-1-402

(1) 発明者 和田 克郎 横浜市中区山手町159-1

(1) 出願人 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

明細書

1 発明の名称

電子写真トナー用樹脂

2 特許請求の範囲

JISK-7210 参考試験(ダイ径1mm, ダイ長10mm, 荷重100kg/cm, 升温速度6°C/分)におけるフローテスターのプランジャーが4mm降下したときの温度(4mm降下温度)が90~130°Cである低温融解性乳化重合体樹脂層と該4mm降下温度が130~170°Cである高温融解性乳化重合体樹脂層との二層構造を有し、かつ該4mm降下温度が100~150°Cである粒子からなることを特徴とする電子写真トナー用樹脂。

3 発明の詳細な説明

本発明は電子写真法において形成される電気的潜像を現像するためのトナー、特に熱ローラー定着を行うのに適したトナー用樹脂に関するものである。

一般に電子写真法においては、着色剤が含有されたバインダー樹脂の微粒子より成るトナーを感

光体上に形成された電気的潜像に種々の手段により付着現像させ、さらに紙等にトナー画像を転写させた後、加熱、加圧或いは溶剤蒸気等により定着しコピーを得るが、この定着方法として現在最も一般的な方法は熱と圧力を利用したいわゆる熱ローラー定着方式である。この方式においては、熱ローラーとトナーの離型性を高めるためローラーへのシリコン等のオイル塗布を行つている。しかしながら、オイル塗布は定着器の複雑化によるトラブルの発生、さらにオイルが気化することによる種々の障害があり、オイルを塗布しない熱ローラー定着方式の確立が望まれている。

そこでオイルを塗布しなくともトナーがロールに付着するというオフセット現象が起らずにしかも低温で良好な定着がなされるトナーの出現が望まれている。

オフセット現象、定着性がトナーの構成成分であるバインダー樹脂の構造により支配的に影響されることは公知の事実であり、従来より樹脂の構造によりローラーとの離型性、さらには熱的特性

特開昭56-27156、特開昭52-113736のように組成及びまたは分子量の異なる二種の樹脂、すなわち比較的の低温で融解する高流动の樹脂と高温で融解する樹脂とを溶融混練時にドライブレンドする方法が提案されている。しかしながらこの方法ではブレンド後の樹脂の均一混合性は低く、そのため耐オフセット性、定着性の両方を充分に満足するものにはなっていない。さらに相溶性の悪い成分同志のブレンドにおいては、均一な混合は極めて困難となり定着性は不安定なものとなってしまう。

また、特開昭56-158340のように組成及びまたは分子量の異なる二種の樹脂を懸濁重合により連続二段で重合する方法もあるが、一般に懸濁重合における分散粒子は数百ミクロン以上と大きく、二種の樹脂の均一混合性は不良で満足する熱的特性を有さない。

さらには、特開昭57-150855のように、乳化重合法によって得られる特性の異なる二種の重合体ラテックスをブレンド後共凝固し、トナー

を改良する試みがなされている。例えばオフセット現象を防止するため樹脂の一成分としてポリブロビレン等の低分子量オレフインを使用する方法があるが、この場合には感光体上へのフィルミング等の問題が発生する。またトナーの凝集力を上げる目的で樹脂を高分子量にしたり、架橋させる場合があるが、この場合にはオフセット防止の効果は認められるものの、定着性は悪いものとなってしまう。一方、より低温で良好な定着性をもたらすために、樹脂の組成によりガラス転移温度(T_g)や分子量を比較的の低くする場合があるが、この場合には逆にオフセット現象が低温において発生してしまい、さらにトナーのプロッキング現象が起り実用に供し得ない。

上述のように耐オフセット性、定着性はトナー中の樹脂に同時に要求されるものだが、この相反する熱的特性を同時に満足させることは容易ではない。

従来上記の問題点を解決する目的で種々の改良がなされている。例えば特開昭54-114245、

用樹脂とする方法も提案されている。この方法によれば従来のブレンド方法に比べ二種樹脂の均一混合という点で改善の方向にある。しかしながら基本的に組成、分子量の異なる樹脂ラテックスの共凝固においては同一樹脂粒子同志の凝集が優先的に起り、完全に均一状態での回収が起りにくく、また選択される樹脂の組合せによつては完全に二種樹脂の分離が生じ、均一混合状態が得られない。従つて定着性、耐オフセット性の両方は十分に満足させ得ないのが現状である。

本発明は上述の如き欠点を克服するためになされたものであつて、本発明の目的は熱的性質の異なる二種樹脂が十分均一に混合され、定着性が安定かつ良好であり、また同時に耐オフセット性に優れた、オイルを塗布しないでも熱ローラー定着が可能な電子写真トナー用樹脂を提供することにある。

本発明のこの目的は、JISK-7210参考試験(ダイ径1mm、ダイ長10mm、荷重100kg/cm、昇温速度6°C/分)におけるフローテスター

のプランジャーが4mm降下したときの温度(4mm降下温度)が90~130°C、好ましくは100~120°Cである低温融解性乳化重合体樹脂層と該4mm降下温度が130~170°C、好ましくは140~160°Cである高温融解性乳化重合体樹脂層との二層構造を有し、かつ該4mm降下温度が100~150°C、好ましくは110~140°Cである粒子からなることを特徴とする電子写真トナー用樹脂によつて達成される。

本発明における低温融解性樹脂層と高温融解性樹脂層とからなる二層構造の粒子は、そのいずれか一方の重合体ラテックスの存在下に、他方の樹脂の原料である単量体を、通常のシード重合方式により乳化重合することによつて得られる。この樹脂ラテックスは、一方の樹脂微小粒子表面に他方の樹脂がカバー重合され、その界面は物理的あるいは化学的に強固な結合を有しており、全体として一体の微小ラテックス粒子となつてゐる。それ故その後の凝固処理においても二種の樹脂の分離を起すことなく極めて均一な混合樹脂が得られ

る。従つてこれを着色剤等と溶融混練することにより、完全に均一な組成と特性を有するトナーが得られ、さらに混練に要するエネルギーも大幅に削減される。

本発明においては、低温融解性樹脂部によりトナーの定着性が良好になり、一方高温融解性樹脂部により耐オフセット性が良好に保たれる。すなわち定着性と耐オフセット性という熱的性質の相反する特性をバランス良く保つ結果となる。換言すれば、定着可能下限温度とオフセット現象の発生する下限温度との差（定着温度幅）が広く、オイルを塗布しない熱ローラー定着においても優れた定着性を発現する。低温融解性樹脂部、高温融解性樹脂部及び二層構造粒子の4層下温度が各々前記下限より低い場合にはオフセットが発生しやすく、また、前記上限より高い場合には定着不良となり、実用的でない。なお、本発明で規定する流れ試験における樹脂の流動開始温度は、低温融解性樹脂部 60～100°C、高温融解性樹脂部 100～140°C、二層構造粒子 80～130°C

であることが望ましい。またシード重合法以外の手法、例えば単なるドライブレンド、溶液あるいはラテックスブレンド調製した樹脂混合物は二層構造を有しないので十分な定着温度幅が得られないばかりか、定着性が不安定なものとなつてしまう。

本発明の樹脂の熱的性質はその組成、分子量、架橋構造等により決定される。特に高温融解性樹脂部に架橋構造を導入する方法は有効な手段である。

各々の樹脂層を与える単量体としては任意のものが使用できるが、中でもビニル系化合物が代表的であつて、例えはスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等のスチレン系化合物；アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ジメチルアミ

ノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体；エチレン、ブロビレン、ブチレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン；ブタジエン、イソブレン、ビペリレン等のジオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、ブロビオン酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソブロベニルケトン等のビニルケトン；2-ビニルビリジン、4-ビニルビリジン、N-ビニルビロリドン等の含窒素ビニル化合物等が挙げられる。これらのビニル系化合物は単独で用いてもよいし、複数を組合せて用いて共重合させててもよい。これらの化合物のうちでは両層ともスチレン系化合物、特にスチレン又はスチレン主割合とアクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体又はジオレフィン少割合との併用からなる重合体が粉碎性等の点で好ましい。

また樹脂中に架橋構造を導入する手段としては、単量体と共に任意の架橋剤を添加し重合を進行させる方法が一般的である。架橋剤としては例えはジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン及びその誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N,N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のジビニル化合物及び3個以上のビニル基を有する化合物などが挙げられる。これらは単独あるいは二種以上を組合せて用いることができる。

樹脂の分子量は、樹脂の製造過程で分子量調整剤、例えは1-ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等を任意の添加量で加えることにより自由に決定される。

乳化重合の際に使用される界面活性剤としては任意のものが使用される。例えはアルキルベンゼンスルフォン酸ナトリウム、高級アルコール硫酸エステルのナトリウム塩、高級脂肪酸のナトリウ

ム塩もしくはカリウム塩等の陰イオン性石けん、ポリエチレングリコールエーテル等の非イオン性石けん、並びにドデシルアミン塩酸塩等のカチオニ性石けんが用いられる。

シード重合は公知の方法により実施されるが、一段目の重合が終了した後、二段目の重合を進行させる際、重合系中の界面活性剤濃度は二段目の重合体が十分に一段目の重合体粒子の回りをカバーするような条件を選択することが必要である。

重合開始剤としては一般に水溶性又は油溶性のものが用いられ、例えば過硫酸カリウム等の過硫酸塩、クメンハイドロバーオキサイド、パラメンタンハイドロバーオキサイド等のハイドロバーオキサイド、さらにはレドツクス系の開始剤等が挙げられる。

本発明の電子写真トナー用樹脂の製造に際しては、該シード重合体以外に他の樹脂を本発明の目的をそこなわない範囲において混合使用してもよい。それらの樹脂として例えばポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテル

樹脂等が挙げられる。

このように、本発明のトナー用樹脂は、従来のドライブレンド、溶液ブレンド等の繁雑な工程を必要とせず、重合過程で一段で製造することができる。

本発明の樹脂をバインダーとするトナーの調製にあたつては任意の顔料、例えば酸化チタン、二酸化ケイ素、酸化亜鉛、カーボンブラック等；また鉄、コバルト、ニッケル、三二酸化鉄、四三酸化鉄、酸化鉄マンガン、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粉が使用できる。また、トナーの荷電制御を行うために必要に応じて任意の染料、例えばニグロシンベース、アニリン青、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、オリエントオイルレッド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオクサレート等が使用される。

トナーとして要求される粒度は一般には2~5.0μ程度である。このようなトナーは上記樹脂、顔料、染料等を配合し、例えば加熱溶融混練じよ

く混合した後にハンマーミル、ジェットミル等の通常の粉碎機により粉碎することにより作成される。

かくして得られた本発明の樹脂を含むトナー組成物は優れたトナー特性を有する。特に高速複写装置やオイル漬布のない熱ローラー定着方式においても従来のトナー組成物に比べ優れた定着性を示し、しかもオフセット現象を発生させない鮮明な画像を得ることができる。

以下本発明の実施例について説明する。例中、部は重量部をあらわす。

実施例 1

攪拌機のついた重合缶にイオン交換水7.0部、ラクリル硫酸ナトリウム0.45部、炭酸ナトリウム0.05部を加えて攪拌しながらステレン2.4部、アクリル酸ブチル6部並びに1-ドデシルメルカブタン0.01部の混合物を添加し乳化分散させた。その後重合系中を十分に脱気、窒素置換させ攪拌しながら内温を50℃に昇温し、過硫酸カリウム0.1部を加え重合を実施した。重合開始後1.2時

間で重合は完結し、一段目の重合体ラテックスを得た。

次に上記重合体ラテックスの存在する重合系にイオン交換水15.0部、ラウリル硫酸ナトリウム0.6部、炭酸ナトリウム0.09部を加え、次いでステレン5.6部、アクリル酸ブチル1.4部、並びに1-ドデシルメルカブタン1.0部を加えた。その後重合系内が均一になるよう攪拌混合した後過硫酸カリウム0.2部を加え50℃で10時間反応を行い二段目の重合を完了させた。

反応後のエマルジョンを塩析し、ろ過後乾燥して樹脂を得た。この樹脂の4mm降下温度は120℃であった。

なお上記一段目の重合体ラテックスを塩析し乾燥した樹脂(A)並びに上記二段目の重合処方、条件により別に重合して得られた樹脂(B)の4mm降下温度を表に示す。

上記シード重合法により得られた樹脂100部に対しカーボンブラック10部を配合し、加熱二本ロールにより溶融混練した後、ジェットミルに

て微粉碎し、さらに風力分級にて平均粒径 1.5 ミクロンのトナーを得た。

上記トナーを鉄粉ギャリヤーと混合し、デベロッパーを作成しセレン感光体上に通常の電子写真法で静電潜像を形成した後現像し、これを普通紙にコロナ放電により転写し、シリコン-テフロン熱ローラーにより熱定着した。その結果表に示すように定着可能下限温度(T_f)は低く、オフセット発生下限温度(T_{Bo})は高くて定着温度幅($T_{Bo} - T_f$)は広く定着性及び耐オフセット性とも良好であつた。

但し T_f 、 T_{Bo} の測定は以下のように行った。
加熱定着ローラー(画像面はテフロンゴムローラー)の表面温度を所定の温度に設定し、普通紙に転写したベタ黒画像を通す。ローラーの表面温度を 10°C 每変えてローラー上に付着したトナーが同じ紙上の白い部分に再転写される現象(オフセット現象)を判定しその発生下限温度を T_{Bo} とした。一方定着性の判定は砂消しゴムがついた摩擦子で上記ベタ黒画像を 5 回往復してこすつた後の

画像濃度が摩擦前のそれと比較して 70% 以上を維持している場合定着されたと判定し、その下限の温度を T_f とした。

比較例 1

実施例 1において第二段目の重合をステレン 4.9 部、アクリル酸ブチル 2.1 部、並びにイードデシルメルカバタン 3.5 部としたほかは同様な方法でシード重合を行い樹脂を得た。

この樹脂を実施例 1 と同様にトナー化し定着試験を行つたところ、このトナーは表に示すように耐オフセット性が悪く、定着温度幅が狭く実用に供する性質を有しなかつた。

実施例 2

搅拌機のついた重合缶にイオン交換水 5.0 部、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム 0.5 部、炭酸ナトリウム 0.04 部を加えて搅拌しながらステレン 17.5 部、アクリル酸ブチル 7.5 部、ジビニルベンゼン 0.11 部並びにイードデシルメルカバタン 0.04 部の混合物を添加し乳化分散させた。その後実施例 1 と同様の方法で一段目の重合体ラテックス

クスを得た。

次に上記重合体ラテックスの存在する重合系にイオン交換水 15.0 部、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム 0.4 部、ナフタレン硫酸ナトリウム縮合物 0.4 部、ステレン 6.0 部、メタクリル酸ブチル 1.5 部並びにイードデシルメルカバタン 1.4 部を混合分散させた水溶液を加え、実施例 1 と同様な方法で二段目の重合を完了させた。反応後のエマルジョンを塩析し、ろ過後乾燥して樹脂を得た。

得られた樹脂 100 部に対しニグロシン系染料 3 部、マグネタイト 80 部を配合し、溶融混練、ジェットミル微粉碎、風力分級により平均粒径 1.0 ミクロンの磁性トナーを得た。このトナーを用いて実施例 1 と同様な方法で定着性試験を行つた結果表に示すように良好な定着性及び耐オフセット性を示した。

比較例 2

実施例 2 における一段目の重合による樹脂粉末と二段目の重合を別途行つて得られた樹脂粉末とを重量比で 1 対 3 の割合で溶融混練し、さらに実

施例 2 に記載されたと同様の方法で平均粒径 1.0 ミクロンの磁性トナーを得た。このトナーの定着性試験を行つた結果、表に示すように比較的低い温度で定着可能とはなつたが、オフセット発生温度が低く、定着温度幅が狭く実用に供するトナーとはならなかつた。

比較例 3

実施例 2 における一段目の重合体ラテックスとドデシルベンゼン硫酸ナトリウム 0.7 部を用いる他は実施例 2 の二段目の重合処方、条件と同様にして別に単独で調製した重合体ラテックスとをブレンンドし、塩析後ろ過、乾燥して樹脂を得た。この樹脂を使用し、実施例 2 と同様な方法で平均粒径 1.3 ミクロンの磁性トナーを得た。このトナーの定着性試験の結果は表に示すごとくであり、耐オフセット性の悪いトナーとなつた。

比較例 4

搅拌機並びにバッフルの付いた重合缶に、イオン交換水 100 部とポリビニルアルコール 0.05 部との溶液、ステレン 17.5 部、アクリル酸ブチ

比較例 5

ル 7.6 部、ジビニルベンゼン 0.11 部、アゾビスイソブチロニトリル 0.03 部、並びに 1-ブチルメルカバタン 0.03 部を添加し、懸濁分散させた。その後重合系中を十分に脱気、窒素置換し搅拌下に内温を 70 ℃に昇温させ 10 時間で一段目の重合を完了させた。

その後重合系の温度を 40 ℃に冷却し、ステレン 6.0 部、メタクリル酸ブチル 1.5 部、アゾビスイソブチロニトリル 0.1 部並びに 1-ブチルメルカバタン 0.9 部の混合物を添加し、さらにそこにポリビニルアルコール 0.15 部を溶解させた水 200 部を加え、十分に搅拌した後内温を 70 ℃に昇温させ、1.5 時間で二段目の重合を完了させた。その後重合系を冷却し、脱水、水洗を繰返した後乾燥して樹脂を得た。

上記懸濁二段重合により得られた樹脂を実施例 2 と同様な方法でトナー化し、定着試験を行つた結果、このトナーは表に示すごとく、耐オフセット性が悪かつた。

実施例 2 において第一段目の重合をステレン 1.6 部、アクリル酸ブチル 5 部、アクリロニトリル 4 部、ジビニルベンゼン 0.4 部、並びに 1-ドデシルメルカバタン 0.03 部の条件としたはかは同様な方法で行い、引き続いて実施例 2 と同様な重合処方、条件で第二段目の重合を行い樹脂を得た。

この樹脂を実施例 2 と同様にトナー化し、定着試験を行つたところ、このトナーは表に示すように定着可能下限温度が高く、実用に供する性質を有しなかつた。

実施例 3

搅拌機のついた重合缶にイオン交換水 5.8 部、オレイン酸カリウム 0.5 部、炭酸ナトリウム 0.04 部を加えて搅拌しながらステレン 1.7 部、アクリル酸 2-エチルヘキシル 8 部、エチレングリコールジメタクリレート 0.58 部、並びに 1-ブチルメルカバタン 0.1 部の混合物を添加し乳化分散させた。その後実施例 1 と同様な方法で一段目の重

合体ラテックスを得た。

次に上記重合体ラテックスの存在する重合系に、イオン交換水 1.70 部、オレイン酸カリウム 0.8 部、ステレン 6.4 部、アクリル酸 2-エチルヘキシル 1.1 部並びに 1-ブチルメルカバタン 1.2 部を混合分散させた水溶液を加えた。その後実施例 1 と同様な方法で二段目の重合を完了させた。反応後のエマルジョンを塩析し、ろ過後乾燥して樹脂を得た。

得られた樹脂 100 部に対し、含金染料 5 部、マグネタイト 100 部を配合し、溶融混練、微粉砕、分级により平均粒径 1.2 ミクロンの磁性トナーを得た。このトナーを用いて実施例 1 と同様な方法で定着性試験を行つた結果、表に示すように良好な定着性及び耐オフセット性を示した。

比較例 6

重合缶にイオン交換水 1.16 部、オレイン酸カリウム 1.0 部、炭酸ナトリウム 0.08 部を加えて搅拌しながらステレン 3.5 部、アクリル酸 2-エチルヘキシル 1.5 部、エチレングリコールジメタ

クリレート 0.7 部、並びに 1-ブチルメルカバタン 0.1 部の混合物を添加し、その後実施例 1 と同様な方法で一段目の重合体ラテックスを得た。

次に上記重合体ラテックスの存在する重合系に、イオン交換水 1.14 部、オレイン酸カリウム 0.33 部、ステレン 4.3 部、アクリル酸 2-エチルヘキシル 7 部並びに 1-ブチルメルカバタン 0.7 部の乳化分散水溶液を加えた。その後実施例 1 と同様な方法で二段目の重合を完了させた。反応後のエマルジョンを塩析し、ろ過後乾燥して樹脂を得た。

この樹脂を実施例 3 と同様な方法でトナー化し定着試験を行つたところ、このトナーは表に示すように定着可能下限温度が高く、実用に供するような性質を有しなかつた。

実施例 4

搅拌機のついた重合缶にイオン交換水 1.80 部、オレイン酸カリウム 1.2 部、炭酸ナトリウム 0.12 部を加えて搅拌しながらステレン 6.8 部、アクリル酸ブチル 1.2 部並びに 1-ドデシルトルカバタン 1.5 部を加え、実施例 1 と同様な方法で一段目

の重合体ラテックスを得た。

次に上記重合体ラテックスの存在する重合系に、イオン交換水4.6部、オレイン酸カリウム0.2部、ステレン1.7部、ブタジエン3部、ジビニルベンゼン0.14部、並びに1-ドデシルメルカプタン0.05部よりなる分散液を加え実施例1と同様な方法で二段目の重合を完了させた。反応後のエマルジョンを塩化カルシウムを用いて塩析し、乾燥して樹脂を得た。

得られた樹脂100部に対し、ニクロシン系染料4部、マクネタイト100部を配合し、溶融混練、微粉碎、分級により平均粒径13ミクロンの磁性トナーを得た。このトナーを用いて実施例1と同様な方法で定着性試験を行つた結果表に示すように耐オフセット性に優れしかも定着良好であった。

表

4回轉下温度(℃)		一段目重合		トナー特性	
一段目 重合体 量	二段目 重合体 量	最終 成形重合 体	体／二段目 重合体重量 比	定着可能 温度(℃) (T ₁₀₀ -T ₁)	定着温度幅 (T ₁₀₀)(℃)
実施例1 1.45	1.13	1.20	3.0/1.0	140 220	80 80
比較例1 1.45	8.5	1.15	3.0/7.0	120 145	25 25
実施例2 1.49	1.10	1.30	2.5/7.5	145 230	85 85
比較例2 1.49	1.10	1.20	2.5/7.5 (1ドデシルメルカプタン)	135 150	15 15
" 3 " 4	1.49 1.48	1.10 1.09	1.25 1.23 (モザガラジン)	140 130	170 160
" 5	1.80	1.10	1.43 (懸濁重合)	180	30
実施例3 1.52	1.12	1.37	2.5/7.5	148 220	40 40
比較例6 1.65	1.20	1.60	5.0/5.0	170 200	82 82
実施例4 1.05	1.57	1.40	8.0/2.0	150 240	30 90

*二段目の重合方法により別途測定した樹脂について測定。